

Process for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides

Publication number: DE3634360

Publication date: 1988-03-10

Inventor: WEBER EKKEHARD PROF DR ING (DE); HUEBNER
KURT DR RER NAT (DE)

Applicant: WEBER EKKEHARD (DE)

Classification:

- international: **B01D53/86; B01D53/86;** (IPC1-7): B01D53/36;
A62D3/00; B01D39/08; B01D46/02; B01D46/42;
B03C3/14; F23J15/00

- European: B01D53/86F2C

Application number: DE19863634360 19861009

Priority number(s): DE19863634360 19861009; DE19863629971 19860903

Report a data error here

Abstract of **DE3634360**

A process is described for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides, in which the nitrogen-oxide-containing gases are mixed with the reducing agent and the mixture is passed at 150 to 600°C and a flow velocity of 0.5 to 5 cm/s through at least one catalytically acting filter element which has a thickness of 2 to 20 mm and comprises a ceramic support material and the catalytically active substances. The ceramic support material is composed of Al₂O₃, SiO₂ and/or SiC and of an inorganic binder and has the form of felts, webs or sintered bodies which are doped with the catalytically active substances.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①⑨ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3634360 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 36 34 360.9
㉔ Anmeldetag: 9. 10. 86
㉕ Offenlegungstag: 10. 3. 88

⑥① Int. Cl. 4:

B01D 53/36

A 62 D 3/00
B 01 D 46/02
B 01 D 46/42
B 03 C 3/14
F 23 J 15/00
B 01 D 39/08

Behördeneigentum

DE 3634360 A1

③⑥ Innere Priorität: ③② ③③ ③①

03.09.86 DE 36 29 971.5

⑦① Anmelder:

Weber, Ekkehard, Prof. Dr.-Ing., 4300 Essen, DE

⑦④ Vertreter:

Rieger, H., Dr., Rechtsanwalt., 6000 Frankfurt

⑦② Erfinder:

Weber, Ekkehard, Prof. Dr.-Ing., 4300 Essen, DE;
Hübner, Kurt, Dr.rer.nat., 4320 Hattingen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑥④ Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden

Es wird ein Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden beschrieben, bei dem die stickoxidhaltigen Gase mit dem Reduktionsmittel gemischt und die Mischung bei 150 bis 600° C und einer Anströmgeschwindigkeit von 0,5 bis 5 cm/s durch mindestens ein katalytisch wirkendes Filterelement geleitet wird, das eine Dicke von 2 bis 20 mm hat und aus einem keramischen Trägermaterial sowie den katalytisch wirksamen Substanzen besteht. Das keramische Trägermaterial ist aus Al_2O_3 , SiO_2 und/oder SiC sowie aus einem anorganischen Bindemittel zusammengesetzt und hat die Form von Filzen, Vliesen oder Sinterkörpern, die mit den katalytisch wirksamen Substanzen dotiert sind.

DE 3634360 A1

1. Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden, die in Gasen enthalten sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß die stickoxidhaltigen Gase mit dem Reduktionsmittel gemischt und daß die Mischung bei 150 bis 600°C und einer Anströmgeschwindigkeit von 0,5 bis 5 cm/s durch mindestens ein katalytisch wirkendes Filterelement geleitet wird, welches eine Dicke von 2 bis 20 mm hat sowie aus einem keramischen Trägermaterial und den katalytisch wirksamen Substanzen besteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das katalytisch wirkende Filterelement zur Entstaubung der stickoxidhaltigen Gase verwendet wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das keramische Trägermaterial aus Al_2O_3 , SiO_2 und/oder SiC sowie aus einem anorganischen Bindemittel besteht und eine Faser- oder Granalienstruktur aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das keramische Trägermaterial aus 30 bis 70 Gew.-% Al_2O_3 , 15 bis 50 Gew.-% SiO_2 und 1 bis 10 Gew.-% anorganischem Bindemittel besteht.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Filterelement aus Filzen oder Vliesen besteht, die aus Fasern des keramischen Trägermaterials durch Verdichtung hergestellt und mit den katalytisch wirkenden Substanzen dotiert worden sind.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Filterelement aus porösen Sinterkörpern besteht, die aus Granalien des keramischen Trägermaterials durch Sintern hergestellt und mit den katalytisch wirkenden Substanzen dotiert worden sind.
7. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Filterelement die Form eines Schlauchfilters hat.
8. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Filterelement die Form einer Filterkerze hat.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß als katalytisch wirkende Substanzen Oxide und Salze der Elemente mit den Ordnungszahlen 23 bis 30 sowie des Wolframs und Molybdäns in einer Menge von 0,4 bis 25 Gew.-% bezogen auf das keramische Trägermaterial, verwendet werden.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Reduktionsmittel NH_3 , ammoniakhaltige Substanzen, Amine oder aminhaltige Substanzen verwendet werden.

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden, die in Gasen enthalten sind.

Es ist bekannt, daß die Reduktion von Stickoxiden aus Gasen selektiv durch Reaktion der Stickoxide mit den Reduktionsmitteln an Feststoffkatalysatoren erfolgen kann. Um eine hinreichend große katalytische Aktivität zu erreichen und um die Salzablagerung auf der Katalysatoroberfläche auszuschließen, die zu einer Desaktivierung des Katalysators führt, sind entsprechend hohe Gastemperaturen erforderlich. Beispielsweise werden

Reduktionskatalysatoren zur Rauchgasreinigung in Kraftwerken im Rauchgasstrom zwischen Kessel und Luftvorwärmer bei Temperaturen von etwa 300 bis 350°C eingesetzt. Das keramische Katalysatormaterial wird dabei zumeist in Form von starren Platten oder von Bienenwaben, teilweise aber auch in Form von Schütttschichten, angeordnet. Der Einsatz von Schütttschichten erfordert eine weitgehende Vorentstaubung der Gase. Bei den sog. Low-Dust-Verfahren schaltet man den Bienenwaben oder Plattenkatalysatoren ein Heißgaselektrofilter zur weitgehenden Abtrennung des Staubs vor. Bei den sog. High-Dust-Verfahren passiert das Gas ohne vorherige Entstaubung den mit einem Katalysator gefüllten Reaktor. Die einzelnen Katalysatorelemente müssen über entsprechend weite freie Strömungskanäle für das Gas verfügen (freie Öffnungen von mindestens 6 mm Weite), um Verstopfungen zu vermeiden. Bei anderen Verfahrensvarianten kommen die Katalysatoren nach der Entschwefelung zum Einsatz, wobei zumeist eine Wiederaufheizung der Rauchgase erforderlich ist.

Allen genannten Verfahrensvarianten ist gemeinsam, daß für die Stickoxidabscheidung zusätzlich zu den bereits bestehenden Apparaten und Einrichtungen zur Niederschlagung von anderen Schadstoffkomponenten weitere voluminöse und aufwendige Apparate — nämlich der mit dem Katalysator gefüllte Reaktor und seine Nebeneinrichtungen — hinzukommen. Eine derartig aufwendige Gasreinigungstechnik wird insbesondere dann nachteilig, wenn es um die Behandlung vergleichsweise kleiner Gasströme geht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Nachteile der bekannten Entstickungsverfahren zu vermeiden und Katalysatoren zu verwenden, die technisch einfach austauschbar sind sowie kostengünstig hergestellt werden können. Der Erfindung liegt ferner die Aufgabe zugrunde, aus den stickoxidhaltigen Gasen nicht nur die Stickoxide, sondern auch den Staub zu entfernen.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die stickoxidhaltigen Gase mit dem Reduktionsmittel gemischt und daß die Mischung bei 150 bis 600°C und einer Anströmgeschwindigkeit von 0,5 bis 5 cm/s durch mindestens ein katalytisch wirkendes Filterelement geleitet wird, das eine Dicke von 2 bis 20 mm hat sowie aus einem keramischen Trägermaterial und den katalytisch wirksamen Substanzen besteht. Nach der Erfindung ist ferner vorgesehen, daß das katalytisch wirkende Filterelement zur Entstaubung der stickoxidhaltigen Gase verwendet wird. In überraschender Weise hat sich nämlich gezeigt, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sowohl Stickoxide als auch Staub aus Gasen und insbesondere aus Abgasen entfernt werden können.

Nach der Erfindung ist weiter vorgesehen, daß das keramische Trägermaterial aus Al_2O_3 , SiO_2 und/oder SiC sowie aus einem anorganischen Bindemittel besteht und eine Faser- oder Granalienstruktur aufweist. Als anorganisches Bindemittel werden Alkalisilikate, Erdalkalisilikate, Alkaliphosphate oder Erdalkaliphosphate verwendet. Nach der Erfindung hat sich ein Trägermaterial besonders bewährt, das aus 30 bis 70 Gew.-% Al_2O_3 , 15 bis 50 Gew.-% SiO_2 und 1 bis 10 Gew.-% anorganischem Bindemittel besteht.

Das Filterelement besteht nach der Erfindung entweder aus Filzen oder Vliesen, die aus Fasern des keramischen Trägermaterials durch Verdichtung hergestellt und mit den katalytisch wirkenden Substanzen dotiert worden sind oder aus porösen Sinterkörpern, die aus

Granalien des keramischen Trägermaterials durch Sintern hergestellt und mit den katalytisch wirkenden Substanzen dotiert worden sind. Die Filze, Vliese und keramischen Sinterkörper besitzen aufgrund der Faser- bzw. Granalienstruktur gasdurchlässige Poren, welche die für eine hohe katalytische Effektivität erforderlichen spezifischen Oberflächengrößen sowie die nötigen Gasverweilzeiten ermöglichen. Im Gegensatz zu den Geweben handelt es sich bei den Filzen und Vliesen um Filterelemente mit langen und sehr kleinen Gasdurchführungskanälen, so daß ein inniger Kontakt zwischen den Stickoxiden, den Reduktionsmitteln und den katalytisch wirkenden Zentren gegeben ist. Aufgrund der hohen Porosität dieser Materialien können sie bei vergleichsweise kleinen Druckverlusten sowohl zur Abtrennung von Staub wie auch zur Stickoxidabscheidung vorteilhaft verwendet werden. Die Filze, Vliese und keramischen Sinterkörper können gegenüber den Gewebefiltern bei hohen Temperaturen bis zu 700°C eingesetzt werden, und sie haben gegenüber den Gewebefiltern eine erheblich verbesserte Entstaubungsleistung.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann besonders vorteilhaft durchgeführt werden, wenn das aus Filzen oder Vliesen bestehende Filterelement die Form eines Schlauchfilters hat oder wenn das aus porösen Sinterkörpern bestehende Filterelement die Form einer Filterkerze hat. Nach der Erfindung ist ferner vorgesehen, daß als katalytisch wirkende Substanzen Oxide und Salze der Elemente mit den Ordnungszahlen 23 bis 30 sowie des Wolframs und Molybdäns in einer Menge von 0,4 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das keramische Trägermaterial, verwendet werden. Das Dotieren des keramischen Trägermaterials mit den katalytisch wirkenden Substanzen erfolgt in bekannter Weise dadurch, daß diese Substanzen vor, während oder nach der Herstellung der Filze, Vliese oder Sinterkörper auf das keramische Trägermaterial aufgebracht werden. Dies kann beispielsweise durch Tränken der Filterelemente mit Salzlösungen und anschließendes Erhitzen der mit den Salzen dotierten Filterelemente erfolgen.

Schließlich ist nach der Erfindung vorgesehen, daß als Reduktionsmittel NH_3 , ammoniakhaltige Substanzen, Amine oder aminhaltige Substanzen verwendet werden. Diese Reduktionsmittel führen nicht zu Störungen beim Betrieb der katalytisch wirkenden Filterelemente.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand der Zeichnung und anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben.

In der Zeichnung ist der NO-Abscheidegrad in Abhängigkeit von unterschiedlichen Reaktionsbedingungen dargestellt.

Da Abgase von Verbrennungsanlagen hauptsächlich mit NO verunreinigt sind, wurde bei den zur Erprobung des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführten Versuchen lediglich der NO-Abscheidegrad ermittelt. Als Filterelement wurde ein Schlauchfilter benutzt, dessen keramisches Trägermaterial aus zu einem Filz verdichteten Fasern bestand. Das keramische Trägermaterial hatte folgende Zusammensetzung:

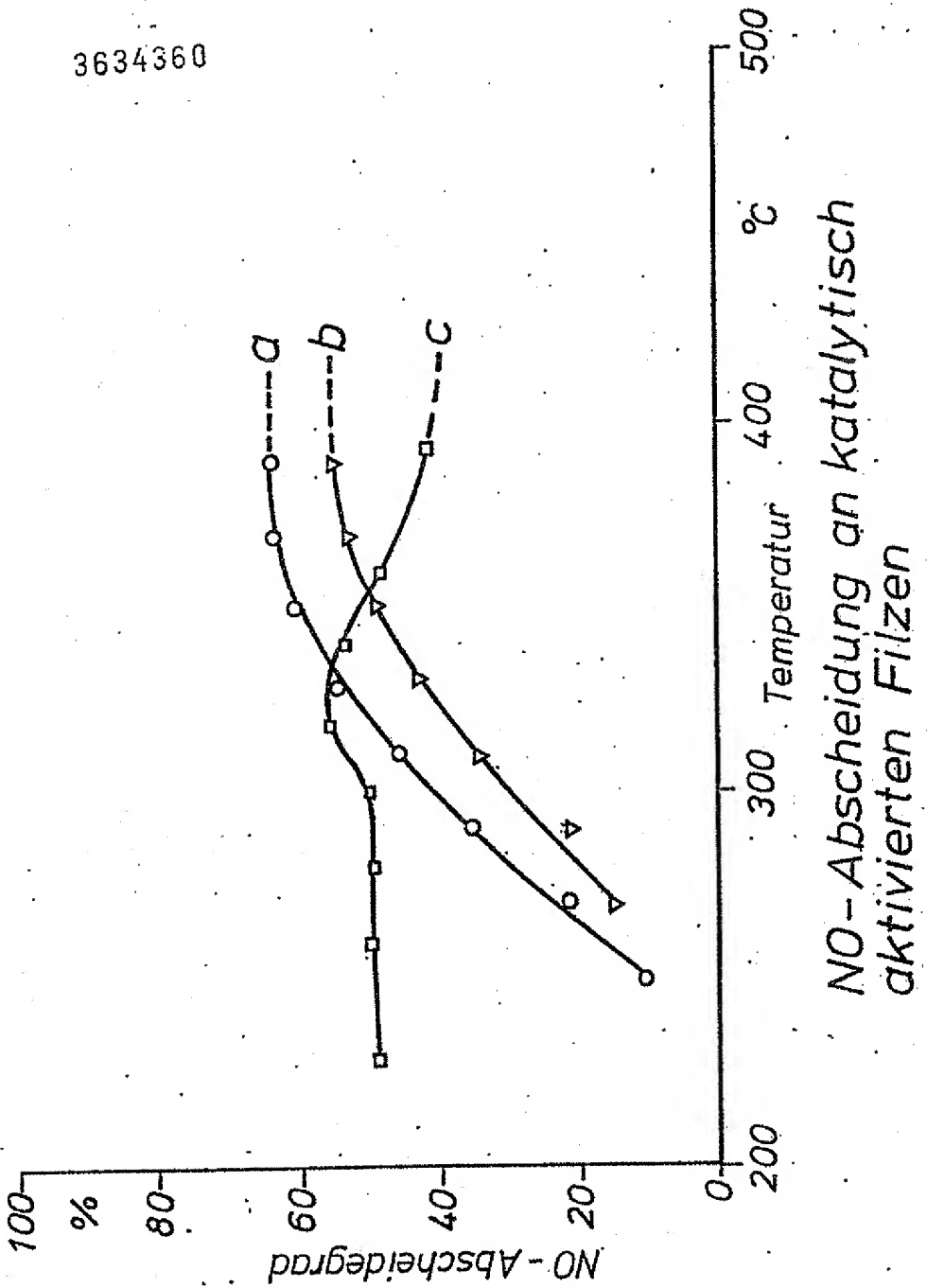
46 Gew.-% Al_2O_3 , 52 Gew.-% SiO_2 , Rest anorganisches Bindemittel.

Die in der Zeichnung enthaltenen Kurven zeigen die Temperaturabhängigkeit des NO-Abscheidegrades, wobei der Filzdurchmesser des Filterelements für die Kurve a 12 mm und für die Kurve b 8 mm betrug. Beide Filterelemente enthielten 90 g Eisenionen/kg kerami-

sches Trägermaterial. Die Eisenionen wurden in Form einer wässrigen FeSO_4 -Lösung auf die Filterelemente aufgebracht. Die Anströmgeschwindigkeit betrug in den Filterelementen 3 cm/s. Der Filz des Filterelements, das zur Durchführung der Versuche gemäß Kurve c verwendet wurde, hatte einen Durchmesser von 8 mm und enthielt 150 g Cr^{3+} /kg keramisches Trägermaterial. Die Versuche zeigen, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bei 300 bis 400°C 50 bis 60% des im Abgas enthaltenen NO zu Stickstoff reduziert werden können. Als Reduktionsmittel wurde NH_3 in einer Menge von 490 ppm verwendet. Das für die Versuche verwendete Abgas enthielt 500 ppm NO und 5% O_2 .

Bei den Versuchen wurde ferner gefunden, daß die aus Filzen bestehenden Schlauchfilter eine sehr gute Entstaubungsleistung aufweisen und daß es auch bei einem Langzeitbetrieb nicht zu Verstopfungen der Filterelemente kommt. Es wurde beobachtet, daß bei einem Filzdurchmesser von mehr als 6 mm, einem Staubgehalt im Rohgas von 10 g/ Nm^3 und einer mittleren Korngröße des Staubs von 6 μm bei Dauerbetrieb im gereinigten Abgas ein Staubgehalt von 1 mg/ Nm^3 erreicht wurde.

Fig. 18/14 8



German Patent No. 36 34 360 A1 (Offenlegungsschrift)
[Excluding claims, as requested]

Job No.: 549-109981

Ref.: 440660

Translated from German by the McElroy Translation Company

800-531-9977

customerservice@mcelroytranslation.com

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY
GERMAN PATENT OFFICE
PATENT NO. 36 34 360 A1
(Offenlegungsschrift)

Int. Cl. ⁴ :	B 01 D 53/36 A 62 D 3/00 B 01 D 46/02 B 01 D 46/42 B 03 C 3/14 F 23 J 15/00 B 01 D 39/08
Filing No:	P 36 34 360.9
Filing Date:	October 9, 1986
Date Laid-Open to Public Inspection:	March 10, 1988
Priority	
Date:	September 3, 1986
Country:	Germany
No.:	36 29 971.5

METHOD FOR THE SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NITROGEN OXIDES

Inventors:	Dr. Ekkehard Weber 4300 Essen, DE
Applicant:	Dr. Ekkehard Weber 4300 Essen, DE Dr. Kurt Hübner 4320 Hattingen, DE
Agent:	H. Rieger Attorney-at-Law 6000 Frankfurt

Examination request has been made in accordance with Section 44, Patent Law.

A method for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides is described, in which the nitrogen oxide-containing gases are mixed with the reducing agent and the mixture is conducted through at least one catalytically acting filter element at 150-600°C and at an inflow velocity of 0.5-5 cm/s. The element has a thickness of 2-20 mm and consists of a ceramic carrier material and catalytically active substances. The ceramic carrier material is composed of Al_2O_3 , SiO_2 , and/or SiC and an inorganic binder and has the form of felts, nonwovens, or sinter bodies, which are doped with catalytically active substances.

* * *

Description

The invention refers to a method for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides, which are contained in gases.

It is known that the reduction of nitrogen oxides from gases can be done selectively by a reaction of the nitrogen oxides with reducing agents on solid catalysts. In order to attain a sufficiently large catalytic activity and to rule out the deposition of salt on the catalyst surface, which leads to a deactivation of the catalyst, correspondingly high gas temperatures are required. For example, reducing catalysts for flue gas purification in power plants are used in the flue gas flow between the boiler and the air preliminary heater at temperatures of approximately 300-350°C. The ceramic catalyst material is mostly placed in the form of rigid plates or honeycombs; partially, however, it is also in the form of packed beds. The use of packed beds requires an extensive preliminary removal of dust from the gasses. In the so-called low dust method, one places a hot gas electrofilter for the extensive separation of the dust in front of the honeycombs or plate catalysts. In the so-called high dust method, the gas passes the reactor filled with a catalyst without a prior removal of dust. The individual catalyst elements must have correspondingly wide, free flow channels for the gas (free openings of a width of at least 6 mm), in order to avoid clogging. In other method variants, the catalysts are used after desulfurization, wherein, at most, a reheating of the flue gases is required.

All known method variants have in common that for the separation of nitrogen oxide, other voluminous and expensive apparatuses--namely the reactor filled with the catalyst and its secondary devices--must be added to the already existing apparatuses and devices for the precipitation of other harmful components. Such expensive gas purification technology is particularly disadvantageous if it is used for the treatment of comparatively small gas flows.

The problem of the invention is to avoid the disadvantages of the known nitrogen oxide removal methods and to use catalysts that can be replaced in a technically simple manner and can

be produced at low cost. The problem of the invention is also to remove not only the nitrogen oxides, but also the dust from the nitrogen oxide-containing gases.

The problem of the invention is solved in that the nitrogen oxide-containing gases are mixed with the reducing agent and in that the mixture is conducted through at least one catalytically acting filter element at 150-600°C and at an inflow velocity of 0.5-5 cm/s; the filter element has a thickness of 2-20 mm and consists of a ceramic carrier material and catalytically active substances. According to the invention, provision is also made so that the catalytically active filter element is used for the removal of dust from the nitrogen oxide-containing gases. In a surprising manner, namely, it has been shown that according to the inventive method, both nitrogen oxides and dust can be removed from gases and, in particular, from waste gases.

According to the invention, provision is also made so that the ceramic carrier material consists of Al_2O_3 , SiO_2 and/or SiC and an organic binder and has a fibrous or granule structure. As an organic binder, alkali metal silicates, alkaline earth metal silicates, alkali metal phosphates or alkaline earth metal phosphates are used. In accordance with the invention, a material that consists of 30-70 wt% Al_2O_3 , 15-50 wt% SiO_2 , and 1-10 wt% inorganic binder has proved particularly good.

The filter element consists, in accordance with the invention, either of felts or nonwovens, which were produced from fibers of the ceramic carrier material by compression and were doped with catalytically active substances, or from porous sinter bodies, which were produced from granules of the ceramic carrier material by sintering and were doped with catalytically active substances. The felts, nonwovens, and ceramic sinter bodies possess pores, which are gas permeable as a result of the fibrous or granule structure and which make possible the specific surface sizes required for high catalytic effectiveness and the necessary gas residence times. In contrast to fabrics, felts and nonwovens are filter elements with long and very small gas conducting channels, so that an intimate contact exists between the nitrogen oxides, the reducing agents, and the catalytically active centers. As a result of the high porosity of these materials, they can be used advantageously with comparatively small pressures and for the separation of dust as well as for the separation of nitrogen oxide. Felts, nonwovens, and ceramic sinter bodies can be used, in contrast to fabric filters, at high temperatures up to 700°C, and they have a considerably improved dust removal performance in contrast to fabric filters.

The method, in accordance with the invention, can be carried out in a particularly advantageous manner, if the filter element consisting of felts or nonwovens has the form of a tube filter or if the filter element consisting of porous sinter bodies has the form of a filter candle. According to the invention, provision is also made so that as catalytically active substances, oxides and salts of the elements with atomic numbers 23-30 and tungsten and molybdenum are used in a quantity of 0.4-25 wt%, relative to the ceramic carrier material. The doping of the ceramic carrier

material with catalytically active substances takes place in a known manner in that these substances can be applied on the ceramic carrier material before, during, or after the production of the felts, nonwovens, or sinter bodies. This can occur, for example, by soaking of the filter elements with salt solutions and subsequent heating of the filter elements doped with the salts.

Finally, in accordance with the invention, provision is made so that as reducing agents, NH_3 , ammonia-containing substances, amines, or amine-containing substances are used. These reducing agents do not lead to disturbances during the operation of the catalytically active filter elements.

The method in accordance with the invention is subsequently described, in more detail, with the aid of the drawing and embodiment examples.

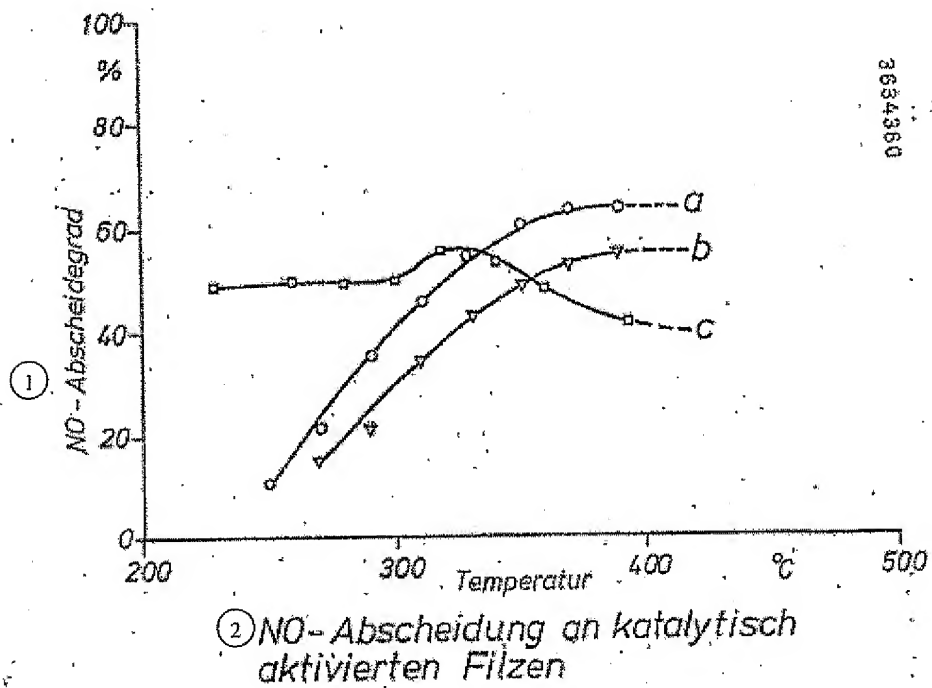
In the drawing, the NO degree of separation is shown as a function of various reaction conditions.

Since waste gases of combustion units are mainly contaminated with NO, only the NO degree of separation was determined in the experiments carried out for the testing of the method in accordance with the invention. A tube filter, whose ceramic carrier material consisted of fibers compressed to form a felt, was used as a filter element. The ceramic carrier material had the following composition:

46 wt% Al_2O_3 ; 52 wt% SiO_2 ; remainder inorganic binder.

The curves contained in the drawing show the temperature dependence of the NO degree of separation, wherein the felt diameter of the filter element was 12 mm for curve a and 8 mm for curve b. Both filter elements contained 90 g iron ions/kg ceramic carrier material. The iron ions were applied on the filter element in the form of an aqueous FeSO_4 solution. The inflow velocity into the filter elements was 3 cm/s. The felt of the filter element, which was used to carry out the experiments in accordance with curve c, had a diameter of 8 mm and contained 150 g $\text{Cr}^{[\text{illegible}]+}$ /kg ceramic carrier material. The experiments show that according to the method of the invention, 50-60% of the NO contained in the waste gas can be reduced to nitrogen at 300-400°C. As a reducing agent, NH_3 was used in a quantity of 490 ppm. The waste gas used for the experiments contained 500 ppm NO and 5% O_2 .

It was also found in the experiments that the tube filters consisting of felts have a very good dust removal performance and that with long-term operation, there are no cloggings of the filter elements. It was observed that with a felt diameter of more than 6 mm, a dust content in the raw gas of 10 g/Nm^3 , and an average particle size of the dust of $6 \mu\text{m}$, a dust content of 1 mg/Nm^3 was attained in the purified waste gas with continuous operation.



Key: 1 NO Degree of separation
 2 NO Separation on catalytically activated felts